

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-325991

(43)Date of publication of application : 22.11.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01G 9/058  
H01G 9/038  
H01G 9/02  
H01G 9/016  
H01M 4/04

(21)Application number : 2000-141687

(71)Applicant : NISSHINBO IND INC  
ITOCHU CORP

(22)Date of filing : 15.05.2000

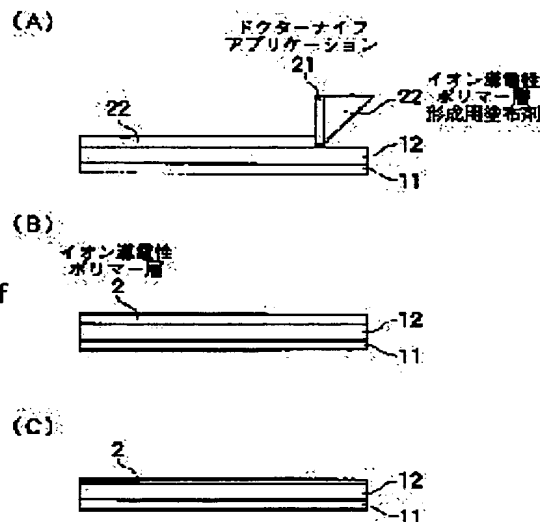
(72)Inventor : SATO TAKAYA  
SHIMIZU TATSUO

## (54) ELECTRIC PARTS AND MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide efficient electric parts in which ion transfers between electrodes.

SOLUTION: In a manufacturing method of the electric parts in which ion moves between electrodes, an ion conductive polymer layer 2 being dissolved with the ion is formed on an electrode substance layer 12 of at least one of an electrode structure 1 of a pair of the electrode structures 1 which consists of the electrode material layer 12 formed in a collector material 11. The ion conductive polymer layer 2 is arrayed with the pair of the electrode structures 1 face to face so that the collector material 11 is placed outside, and is contained in a container section 4. The electrolyte is poured into inside of the container section.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-325991

(P2001-325991A)

(43)公開日 平成13年11月22日 (2001. 11. 22)

(51)IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 2 9
H 0 1 G 9/058		4/04	A 5 H 0 5 0
9/038		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A
9/02			3 0 1 D
9/016			3 0 1 C
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-141687(P2000-141687)

(22)出願日 平成12年5月15日(2000. 5. 15)

(71)出願人 000004374

日清紡績株式会社

東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

(71)出願人 000000147

伊藤忠商事株式会社

大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号

(72)発明者 佐藤貴哉

千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社研究開発センター内

(74)代理人 100082418

弁理士 山口 朔生 (外1名)

最終頁に続く

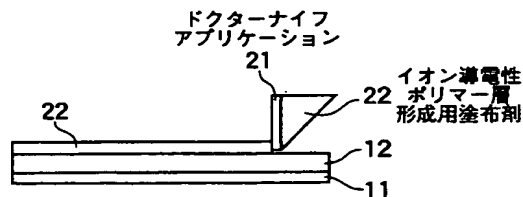
(54)【発明の名称】 電気部品及びその製造方法

(57)【要約】

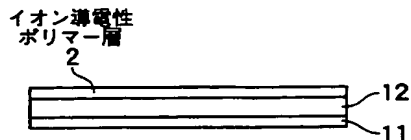
【目的】イオンが電極間を移動する効率の良い電気部品を提供すること。

【構成】イオンが電極間を移動する電気部品の製造方法において、集電材11に形成された電極物質層12からなる一対の電極構造体1の少なくとも一方の電極構造体1の電極物質層12上にイオンを溶解したイオン導電性ポリマー層2を形成し、集電材11を外側にして一対の電極構造体1を対向して配置して収納部4に収納し、収納部内に電解液を注入する電気部品の製造方法。

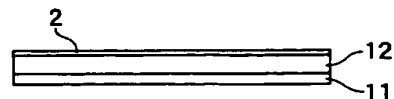
(A)



(B)



(C)



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】イオンが電極間を移動する電気部品の製造方法において、

集電材に形成された電極物質層からなる一対の電極構造体の少なくとも一方の電極構造体の電極物質層上にイオンを溶解したイオン導電性ポリマー層を形成し、一対の電極構造体を対向して配置して収納部に収納することを特徴とする、電気部品の製造方法。

【請求項 2】イオンが電極間を移動する電気部品の製造方法において、

集電材に形成された電極物質層からなる一対の電極構造体の少なくとも一方の電極構造体の電極物質層上にイオンを溶解したイオン導電性ポリマー層を形成し、一対の電極構造体を対向して配置して収納部に収納し、収納部内に電解液を注入することを特徴とする、電気部品の製造方法。

【請求項 3】請求項 1 又は 2 に記載の電気部品の製造方法において、イオン導電性ポリマー層の形成に際し、イオン導電性ポリマー形成材料にイオン導電性塩を混合して電極物質層上に形成することを特徴とする電気部品の製造方法。

【請求項 4】請求項 3 に記載の電気部品の製造方法において、イオン導電性塩がイオン導電性ポリマー層中で殆ど解離していることを特徴とする電気部品の製造方法。

【請求項 5】請求項 1 又は 2 に記載の電気部品の製造方法において、イオン導電性ポリマー層の形成に際し、電極物質層上にイオン導電性ポリマーとイオン導電性ポリマー原料の混合物を塗布して形成することを特徴とする電気部品の製造方法。

【請求項 6】請求項 1 又は 2 に記載の電気部品の製造方法において、イオン導電性ポリマー層の形成に際し、イオン導電性ポリマー形成材料にイオン導電性塩と有機溶媒を混合して電極物質層上に形成し、有機溶媒を蒸発させることを特徴とする電気部品の製造方法。

【請求項 7】請求項 6 に記載の電気部品の製造方法において、有機溶媒を蒸発させても、イオン導電性塩がイオン導電性ポリマー層中で殆ど解離していることを特徴とする電気部品の製造方法。

【請求項 8】請求項 2 に記載の電気部品の製造方法において、電解液がイオン導電性ポリマー原料を含んでいることを特徴とする電気部品の製造方法。

【請求項 9】請求項 2 に記載の電気部品の製造方法において、電解液がイオンを含んでいることを特徴とする電気部品の製造方法。

【請求項 10】請求項 9 に記載の電気部品の製造方法において、イオン導電性ポリマー層のイオン導電性塩の濃度が電解液のイオン導電性塩の濃度より大きいことを特徴とする電気部品の製造方法。

【請求項 11】請求項 1 又は 2 に記載の電気部品の製造方法において、一対の電極構造体の間にセパレータを配

置することを特徴とする電気部品の製造方法。

【請求項 12】請求項 1 又は 2 に記載の電気部品の製造方法において、少なくとも一方の電極構造体の電極物質は、イオン導電性ポリマーで被着してあることを特徴とする電気部品の製造方法。

【請求項 13】請求項 1 又は 2 に記載の電気部品の製造方法において、少なくとも一方の電極構造体の電極物質層は、導電物質を含んでいることを特徴とする電気部品の製造方法。

10 【請求項 14】請求項 1 又は 2 に記載の電気部品の製造方法において、一対の電極構造体として電極物質に電極活物質を用いた正電極構造体と負電極構造体とし、電気部品を電池とすることを特徴とする電気部品の製造方法。

【請求項 15】請求項 14 に記載の電気部品の製造方法において、負電極構造体の集電材を銅とし、負電極構造体を正電極構造体より大きくすることを特徴とする電気部品の製造方法。

20 【請求項 16】請求項 1 又は 2 に記載の電気部品の製造方法において、一対の電極構造体の電極物質に表面積の大きい高表面積材料を用い、電気部品を電気二重層キャパシタとすることを特徴とする電気部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電池や電気二重層キャパシタなどの電気部品の製造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、イオンが電極間を移動する電池において、正電極構造体と負電極構造体の間にイオン導電性ポリマー層を配して、ポリマーゲル電池という電池がある。その代表的な製造方法を例示すれば、フッ化ビニリデンと 6 フッ化プロピレンの共重合体である P (VdF-HFP) とジブチルフタル酸 (DBP) とシリカ粒子及びアセトンを混合してペースト状とし、そのペーストを正負電極構造体の上に塗布し、正負極間にセパレータを配し、正負極と対峙させた型とし、加熱圧着して一体化した。その後、抽出溶媒にて DBP を抽出洗浄し、その後にイオン導電性塩を含む電解液を染み込ませて、電池を作製していた。しかし、ポリマー層にイオン導電性塩を含む電解液が迅速に且つ均一に染み込み難く、良い電池を得ることができなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】<イ>本発明は、イオンが電極間を移動する効率の良い電気部品を提供することにある。

<ロ>また、本発明は、安全性の高いイオンが電極間を移動する電気部品を提供することにある。

<ハ>また、本発明は、効率の良い電池又は電気二重層キャパシタを提供することにある。

<ニ>また、本発明は、イオン導電性ポリマー層へ均一

に且つ電解液を染み込ます方法を提供することにある。

【0004】

【問題を解決するための手段】本発明は、イオンが電極間を移動する電気部品の製造方法において、集電材に形成された電極物質層からなる一対の電極構造体の少なくとも一方の電極構造体の電極物質層上にイオンを溶解したイオン導電性ポリマー層を形成し、一対の電極構造体を対向して配置して収納部に収納することを特徴とする、電気部品の製造方法にある。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて本発明の実施の形態を説明する。

【0006】＜イ＞電気部品

イオンが電極間を移動する電気部品は、電極となる電極構造体間にイオン導電性物質を配置し、イオン導電性物質内でイオンが移動して電極間に電気が流れるものであり、例えば電池、電気二重層キャパシタなどがある。

【0007】電池は、正電極構造体と負電極構造体の2種類の電極構造体の間にイオン導電性物質を配置しており、イオン（プロトン（水素の陽イオン）を含む）が一方の電極構造体から他方の電極構造体に移動して、蓄積されるものである。また、電気二重層キャパシタは、一対の電極構造体の間にイオン導電性物質を配置しており、電極構造体中の高表面積材料とイオン導電性物質の電解質との間で電気二重層が形成されるものである。

【0008】＜ロ＞電極構造体

電極構造体は、電気部品の電極に使用するものであり、イオンとの間で電気の受け渡しができるもの、又はイオンを引きつけることができるものである。そのため、電極構造体1は、図1のように、アルミや銅のような導電材にイオンとの間で電気の受け渡しや電氣的吸引力ができる電極物質13の層（電極物質層12）を形成したものであり、図1（A）は、電極物質13が粉状電極活物質の $\text{LiCoO}_2$ のように結合粒からなる粒子状の物質を用い、電池の正電極構造体として使用され、図1（B）は、電極物質13が粉状電極活物質のグラファイトやハードカーボンなどからなる粒子状の物質を用い、電池の負電極構造体として使用され、図1（C）は、電極物質13が表面積の大きい粉状高表面積材料である活性炭などからなる粒子状の物質を用い、電気二重層キャパシタの電極構造体1として使用される。なお、図1は、集電材11の片面に電極物質層12を形成してあるが、両面に電極物質層12を形成してもよい。

【0009】また、図1（D）は、図1（A）の粉状の電極物質13をイオン導電性ポリマーで被着したものであり、電池の正電極構造体として使用され、図1（E）は、図1（B）の粉状の電極物質13をイオン導電性ポリマーで被着したものであり、電池の負電極構造体として使用され、図1（F）は、図1（C）の粉状の電極物質13をイオン導電性ポリマーで被着したものであり、

電気二重層キャパシタの電極構造体1として使用される。

【0010】図2では、粉状の電極物質13が $\text{LiCoO}_2$ のように結合粒からなる粒子状を有し、イオン導電性ポリマー16で被着し、集電材11に付着する、図1（D）の電極構造体1の作製過程を示している。図1（E）～図1（F）の電極構造体1も同様にして作製することができる。なお、電極構造体内に配置された導電物質14は、電極物質13と集電材11間で電気伝導性を高め、集電効率を良くするものである。

【0011】ここで、被着するとは、イオン導電性ポリマー16と粉状の電極物質全表面との間でイオンが十分に移動できるように接している状態であり、イオン導電性ポリマー16が粉状の電極物質13の表面に被着して、イオン導電性ポリマー16で覆うことである。粉状の電極物質13は粒子が細かいほど活性となるが、イオン導電性ポリマー16で被着することにより活性を抑え、安定にすることができる。

【0012】被着したイオン導電性ポリマー16の層は厚いと、導電率が小さくなり、集電効率が悪くなるので薄く形成するとよい。

【0013】なお、粉状の電極物質13や粉状の導電物質14などの粉状とは、細かい粒状の物質を言う。場合によっては、細かい粒状の物質が多数集合した状態を言う。

【0014】ここで電極構造体1の説明に使用される用語の関係を示す。まず、電極構造体1は、集電材11に電極物質層12を形成して得られたものである。電極物質層12は、電極物質13を有するものであり、必要に応じて導電物質14やバインダー15を有するものである。電極物質13は、電池などの電極として使用される電極活物質、又は、電気二重層キャパシタなどの電極として使用される高表面積材料を示している。電極活物質は、正電極として使用される $\text{LiCoO}_2$ などの正電極用粉状電極活物質、又は、負電極として使用される炭素材料などの負電極用粉状電極活物質を示している。

【0015】＜ハ＞電極活物質

電極活物質は、イオンを挿入離脱可能な材料や $\pi$ 共役導電性高分子材料などが使用できる。例えば、非水電解液電池の正電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、充電可能な二次電池の場合、リチウムイオンを挿入離脱可能なカルコゲン化合物若しくはリチウムを含む複合カルコゲン化合物を用いると良い。

【0016】上記カルコゲン化合物としては、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{MnO}_2$ などが挙げられる。上記リチウムを含む複合カルコゲン化合物としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、遷移金属若しくはAlから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、好ましくはCo、

10

20

30

40

50

Mn、Ti、Cr、V、Alから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ である。)で表せるリチウム複合酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などが挙げられる。これらは、リチウム、コバルト、ニッケル、マンガンの酸化物、塩類、若しくは水酸化物を出発原料とし、これら出発原料を組成に応じて混合し、酸素雰囲気下 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより得られるものである。

【0017】また、非水電解液電池の負電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、リチウムイオンを挿入離脱可能な材料を用いればよく、リチウム金属、リチウム合金（リチウムとアルミニウム、鉛、インジウムなどとの合金）、炭素質材料などを用いることができる。

【0018】また、 $\pi$ 共役導電性高分子材料としては、ポリアセチレン類、ポリアニリン類、ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリ $\rho$ （パラ）-フェニレン類、ポリカルバゾール類、ポリアセン類、硫黄ポリマー類などが挙げられる。

【0019】特に、非水電解液一次電池においては、負電極にリチウム金属を用いると大きな電池容量を得ることができる。リチウム金属は粉状でなく利用することができる。

【0020】また、非水電解液二次電池においては、負電極にリチウムを挿入離脱可能な炭素材料を用いると、優れたサイクル寿命を得ることができる。炭素材料としては、特に限定するものではないが、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコーク、ニードルコークス、石油コークスなど）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭化したもの）、炭素繊維、活性炭などが挙げられる。

【0021】＜ニ＞表面積の大きな電極物質  
表面積の大きな電極物質は、多くのイオンを表面に引きつけることができる粉状高表面積材料である。粉状高表面積材料としては、比表面積が $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1500\text{m}^2/\text{g} \sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ であり、かつ平均粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5 \sim 30\mu\text{m}$ の炭素材料が好適に用いられる。比表面積及び平均粒子径が上記範囲を外れると静電容量が大きく、かつ低抵抗の電気二重層キャパシタを得ることが困難になる場合がある。

【0022】このような粉状高表面積材料としては、特に炭素材料を水蒸気賦活処理法、熔融 $\text{KOH}$ 賦活処理法などにより賦活化した活性炭素が好適である。活性炭素としては、例えばやしがら系活性炭、フェノール系活性炭、石油コークス系活性炭、ポリアセンなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ

る上でフェノール系活性炭、石油コークス系活性炭、ポリアセンが好ましい。

【0023】＜ホ＞導電物質

導電物質は、電極構造体の導電率を高めるものであり、特に限定するものではないが、例えばカーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、天然黒鉛、人造黒鉛、金属ファイバ、酸化チタン、酸化ルテニウムなどの金属粉末などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。なお、粉状の導電物質の平均粒径は $10 \sim 100\text{nm}$ 、好ましくは $20 \sim 40\text{nm}$ である。

【0024】＜ヘ＞イオン導電性塩

イオン導電性塩としては、通常の電気化学部品用に用いられているものであれば特に制限なく使用できるが、特に一般式： $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 又は $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ （ $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は互いに同一又は異なってもよい炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基である）等で示される第4級オニウムカチオンと、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 等のアニオンとを組み合わせた塩が好ましい。

【0025】具体的には、キャパシタに用いるイオン導電性塩は、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{Ph}-\text{CH}_2)\text{PBF}_4$ （ $\text{Ph}$ はフェニル基を示す）、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PPF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_6)\text{PCF}_3\text{SO}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_6)_6\text{NPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等が挙げられる。これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0026】また、リチウムイオン電池などの非水電解液二次電池に用いるイオン導電性塩としては、通常の電気化学部品用に用いられているものであれば特に制限なく使用できるが、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{COO}$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{KBF}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Et}_4\text{NPF}_6$ （ $\text{Et}$ はエチル基）等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0027】＜ト＞電解液

電解液としては、ジブチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-エトキシメトキシエタン、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルテトラグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブチルジグリム等、グリコールエーテル類（エチルセルソルブ、エチルカルビトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルビト

ール等)などの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサン等の複素環式エーテル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン等のブチロラクトン類、その他電気化学素子に一般に使用される溶剤であるアミド溶剤(N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等)、カーボネート溶剤(ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネート等)、イミダゾリジノン溶剤(1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)などが挙げられ、これらの溶剤の中から1種を単独で或いは2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0028】<チ>イオン導電性ポリマー

イオン導電性ポリマーは、以下に挙げる少なくともリチウム塩などのイオン導電性塩を0.1M(モル/l)以上の濃度で溶解することができ、且つ、0.1M以上の濃度のリチウム塩などのイオン導電性塩を溶解したポリマーが室温で $10^{-8}$  S(ジーメンズ)/cm以上の電気伝導性を示すポリマーである。なお、特に好ましくは、イオン導電性ポリマーは、少なくともリチウム塩などのイオン導電性塩を0.8M~1.5Mの濃度と溶解し、室温で $10^{-3}$  S/cm~ $10^{-5}$  S/cmの電気伝導性を示すものである。

【0029】リチウム塩とは、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などをアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用する。

【0030】ここでイオン導電性ポリマーに関する用語の相互関係を示す。イオン導電性ポリマー形成材料は、電極構造体1に形成するイオン導電性ポリマー層2や粉状電極物質に被着するイオン導電性ポリマーを作成するための材料であり、イオン導電性ポリマー自体、イオン導電性ポリマー原料、又はこれらの両方を含んだものを表している。また、イオン導電性ポリマー層形成用塗布材22は、イオン導電性ポリマー層を形成するために塗布する材料であり、イオン導電性ポリマー形成材料自体、又はイオン導電性塩や溶媒を混合したものを言う。

#### 【0031】<リ>イオン導電性ポリマー原料

イオン導電性ポリマー原料は、外部からエネルギーを付与して重合、架橋などによりイオン導電性ポリマーとなるものである。付与するエネルギーとは、熱、紫外線、光、電子線などである。イオン導電性ポリマー原料は、形状保持性などの物理的強度の点から添加するものである。イオン導電性ポリマー自体とイオン導電性ポリマー原料が共存する状態で外部からエネルギーを与え、イオ

ン導電性ポリマー原料を反応させ、三次元網目を形成させる。その場合は、イオン導電性ポリマー自体が三次元網目に絡み付いた(entanglement)構造となる。この構造はセミー相互侵入網目構造(semi-enterpenetrating network system)と呼ばれ、優れた物理特性を示す。これらの構造を有するイオン導電性ポリマーについては、本発明の発明者らが特開平8-225626号公報の特許を出願している。このようにして得られたイオン導電性ポリマーは、強度が大きく、溶媒を良く吸収し、接着力が大きい特性を有する。なお、イオン導電性ポリマー自体とイオン導電性ポリマー原料から得られたイオン導電性ポリマーは、0.1M以上の濃度のリチウム塩を溶解したポリマーが室温で $10^{-8}$  S(ジーメンズ)/cm以上、好ましくは $10^{-5}$  S/cm以上、更に好ましくは $10^{-3}$  S/cm以上の電気伝導性を示すものである。なお、セルロース系のセミー相互侵入網目構造(IPN)は特開平8-225626号公報に、PVA系のセミー相互侵入網目構造は特願平11-78087号(PCT/JPO0/01734)に、ポリグリシドールのセミー相互侵入網目構造は特願平10-358825号(PCT/JP99/07039)に、ポリウレタン系のセミー相互侵入網目構造は特願平11-78085号(PCT/JPO0/01731)に示されている。

#### 【0032】<ヌ>集電材

集電材11は、電気を通しやすい物質であればよく、電気部品に応じて、形状や材料が選ばれ、一例としてアルミや銅などの導電材を板状、箔又はメッシュ状に形成して作製する。表面を化学的、電気的、又は物理的、又はこれらを組み合わせて処置して凹凸にし、粗面化して、接着を良くした集電材を形成できる。板状体や箔の集電材11の場合、電気部品の構造に応じて片面又は両面が使用され、片面又は両面に電極物質を付着する。

#### 【0033】<ル>収納部

電気部品の収納部4は、一対の電極構造体からなる素子部材3を収納する容器であり、従来使用されているものでよく、種々の形態を備えている。例えば収納部4である電池の外装材は、アルミやステンレスの金属缶、アルミラミネートプラスチックフィルムのパウチ型やビルパッケージ型やピローケース型などがある。

#### 【0034】以下、電気部品の製造方法を説明する。

【0035】<イ>電極構造体へのイオン導電性ポリマー層の形成

イオン導電性ポリマー層2になるペースト状のイオン導電性ポリマー層形成用塗布剤22は、例えば図3のように、電極構造体1の電極物質層12の表面にドクターナイフアプリーケータ21などで薄く塗布され(図3

(A))、イオン導電性ポリマー層2が電極構造体1に形成される(図3(B))。イオン導電性ポリマー層形成用塗布剤22は、塗布してイオン導電性ポリマー層2

を形成する材料であり、イオン導電性ポリマー形成材料自体、又はこれにリチウム塩などのイオン導電性塩や溶媒などを混合したものを言う。イオン導電性ポリマー形成材料に有機溶媒を混合したイオン導電性ポリマー層形成用塗布剤 22 の場合、塗布した後、乾燥させ、イオン導電性ポリマー層 2 から溶媒を飛び出させる (図 3

(C))。また、イオン導電性ポリマー形成材料にリチウム塩などのイオン導電性塩を混ぜたイオン導電性ポリマー層形成用塗布剤 22 を塗布すると、イオン導電性ポリマー層 2 にリチウムイオンなどのイオンが溶解する。

【0036】<ロ> 対の電極構造体の対向配置  
対の電極構造体 1 の少なくとも一方にイオン導電性ポリマー層 2 を形成し、例えば図 4 のように対の電極構造体 1 を対向して配置して素子部材 3 を作製する (図 4 (A))。又は、対の電極構造体 1 の両方にイオン導電性ポリマー層 2 を形成して素子部材 3 としても良い。又は、一方又は両方にイオン導電性ポリマー層 2 を形成してある対の電極構造体 1 の間にセパレータ 31 を配置して電極構造体 1 の素子部材 3 としても良い (図 4 (B))。

【0037】溶解しているかどうか、判断するのは、広角 X 線散乱測定か偏光顕微鏡観察を行う。乾燥させたポリマー層を偏光顕微鏡で観察する。垂直に 2 枚の偏光板を入れ、暗視野の状態で上記ポリマー層を挿入して、複屈折が見られなければ、結晶は存在しない。また、X 線回折でも溶解していれば、結晶由来のピークは観察されない。これにより、本発明のイオン導電性ポリマー層中には殆ど完全に塩が溶解していることが分かった。

【0038】<ハ>セパレータ  
セパレータは、絶縁性を有しイオンが通過できるのもであれば良く、例えば、ポリエチレン不織布多孔フィルム、ポリプロピレン不織布多孔フィルム、ポリエステル不織布ポリマー多孔質フィルム、PTFE 多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維の混抄紙、又はこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

【0039】<ニ>素子部材の収納部への収納  
対向して配置した対の電極構造体、即ち素子部材 3 を図 5 のように収納部 4 に収納する。収納方法は、種々の方法があり、例えば素子部材 3 を巻き取る方法 (図 5 (B))、素子部材 3 を折り畳む方法 (図 5 (C))、又は、複数の素子部材 3 を重ね合わせる方法 (図 5 (D)) などがある。

【0040】<ホ> 収納部へ電解液の注入  
収納部 4 に電解液を注入すると、電解液は、素子部材 3 のイオン導電性ポリマー層 12 の中に浸透し、イオン導電性ポリマー層 12 が膨潤する。また、電解液は、電極物質層の空隙にしみ込んだり、又は粉状電極物質に被着

しているイオン導電性ポリマー自体の中にしみ込む。

【0041】電解液には、イオン導電性ポリマー自体やイオン導電性ポリマー原料を入れておくことが好ましい。また、イオン導電性塩を含まない電解液を添加すると、全体のイオン濃度が低下する恐れがあるので、イオン導電性塩を入れておくことが好ましい。(イオン導電性ポリマー中のイオン導電性塩濃度) > (電解液のイオン導電性塩濃度) とすると、浸透圧により強制的に電解液がイオン導電性ポリマー層 12 中に素早く浸透するので好ましい。その根拠は、浸透圧で電解液が濃度の高いイオン導電性ポリマー層 12 に入り込むと考えられる。イオン導電性ポリマー原料は、電解液と共にイオン導電性ポリマー層や電極物質層に染み込み、その後、加熱すると反応し、三次元網目と成る。これによって対向配置された電極構造体とポリマー層が一体化する。

【0042】以下、電気部品の製造方法の実施例を説明する。

【0043】<イ> 実施例 1 (電池の正電極構造体にイオン導電性ポリマー層形成用塗布剤の塗布)

シアノエチル化ジヒドロキシプロピルセルロース 1 重量部と、過塩素酸リチウムをテトラヒドロフランに溶解させた。この溶液を減圧下に放置して、テトラヒドロフランを蒸発させた。次いで、ポリエチレングリコールジメタクリレート (オキシエチレンユニット数=9) 0.2 重量部と、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (オキシエチレンユニット数=9) 0.2 重量部を添加した。更に、アゾビスイソブチロニトリル 0.0008 重量部を加えて、それぞれの成分を足し合わせた重量 1 kg 当たり過塩素酸リチウムが 1 モルになるように仕込んだ。得られた複合体は、粘性溶液であった。なお、シアノエチル化ジヒドロキシプロピルセルロースは特開平 8-225626 号公報に記載されている。物質としては、Macromolecules、24、4691 (1991) と Makromol. Chem、193、647 (1992) に示されている。

【0044】即ち、過塩素酸リチウム 1 モルに対して過塩素酸リチウム重量+シアノエチル化ジヒドロキシプロピルセルロース重量+ポリエチレングリコールジメタクリレート+メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート+アゾビスイソブチロニトリル=1 kg になるように仕込み、ポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体のイオン導電性ポリマー層形成用塗布剤 22 を作製した。

【0045】得られたポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体のイオン導電性ポリマー層形成用塗布剤 22 を正電極構造体 (集電体に正極材料を塗布して作製した電極構造体 1) 上にドクターナイフアプリータを用いて、キャスト (塗布) し、80℃で 0.5 時間放置し、半固体状態のイオン導電性固体高分子電解質フィルム層 (イオン導電性ポリマー層 2) を作製した。正電極構造



体のこのフィルム層（イオン導電性ポリマー層 2）と対向して負電極構造体の電極物質側を重ね合わせ、80℃で1時間放置し、素子部材 3 を作製した。

【0046】<ロ>実施例 2（正電極構造体と負電極構造体の両方にイオン導電性ポリマー層形成用塗布剤の塗布）

負電極構造体の上に実施例 1 で作製したポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体（イオン導電性ポリマー層形成用塗布剤 2 2）をドクターナイフアプリーケータを用いて、キャストし、80℃で 0.5 時間放置し、この半固体状態のイオン導電性固体高分子電解質フィルム層（イオン導電性ポリマー層 2）を形成してイオン導電性ポリマー層 2 付きの負電極構造体を作製した。ここで、負電極構造体を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で行った。そして、正負の電極構造体のイオン導電性ポリマー層側を対向して配置して素子部材 3 を作製した。

【0047】<ハ>実施例 3（正電極構造体と負電極構造体の両方にイオン導電性ポリマー層形成用塗布剤を塗布し、セパレータを介在）

実施例 1 で作製したポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体（イオン導電性ポリマー層形成用塗布剤 2 2）を正電極構造体及び負電極構造体の上にドクターナイフアプリーケータを用いて、キャストした。この正電極構造体と負電極構造体をセパレータ 3 1 を介して対向させ、80℃で1時間放置し、素子部材 3 を作製した。

【0048】<ニ>実施例 4～実施例 6（実施例 1～実施例 3 において、ポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体を補助溶媒を用いて塗布）

シアノエチル化ジヒドロキシプロピルセルロース 1 重量部と、過塩素酸リチウムをテトラヒドロフランに溶解させた。次いで、ポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシエチレンユニット数＝9）0.2 重量部と、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシエチレンユニット数＝9）0.2 重量部を添加した。更に、アゾビスイソブチロニトリル 0.0008 重量部を加えて、補助溶媒テトラヒドロフランを除いたそれぞれの成分を足し合わせた重量 1 kg 当たり、過塩素酸リチウムが 1 モルになるように仕込み、補助溶媒入りのポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体のイオン導電性ポリマー層形成用塗布剤 2 2 を作製した。

【0049】実施例 4～実施例 6 では、ここで作製したポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体（イオン導電性ポリマー層形成用塗布剤 2 2）を実施例 1～実施例 3 と同様に、そこで使用したポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体の代わりに使用し、キャスト後、80℃で 3 時間放置し、テトラヒドロフランを蒸発させ、薄膜の半固体状態のイオン導電性固体高分子電解質フィルム層（イオン導電性ポリマー層 2）を作製した。

【0050】<ホ>実施例 7～実施例 9（実施例 1～実施例 3 において、異なるイオン導電性ポリマー原料を用

いたポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体の塗布）  
シアノエチル化ジヒドロキシプロピルセルロース 1 重量部と、過塩素酸リチウムをテトラヒドロフランに溶解させた。この溶液を減圧下に放置して、テトラヒドロフランを蒸発させた。次いで、所定量のポリウレタン系架橋剤を添加した。このポリウレタン系架橋剤は、ポリオール液とイソシアネート液とを混合したものをを用い、この場合、ポリオール液としてグリセリンベースのエチレンオキシド：ポリエチレンオキシド＝8：2 の共重合ポリマーポリオール（OH 価＝1.215 mg/kg；架橋剤 3）0.17 重量部を使用し、イソシアネート液としてはポリイソシアネート（NCO 価＝7.381 mg/kg；架橋剤 4）0.03 重量部を使用した。これら各成分を、過塩素酸リチウム 1 モルに対して過塩素酸リチウム重量＋ポリマー誘導体重量＋ポリオール液重量＋イソシアネート液重量＝1 kg になるように仕込み、ポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体（イオン導電性ポリマー層形成用塗布剤 2 2）を作製した。得られた複合体は、粘性溶液であった。

【0051】実施例 7～実施例 9 では、ここで作製したポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体（イオン導電性ポリマー層形成用塗布剤 2 2）を、実施例 1～実施例 3 で使用したポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体の代わりに使用し、その他は、同様に処理する。

【0052】<ヘ>実施例 10～実施例 12（実施例 7～実施例 9 において、ポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体を補助溶剤を用いて塗布）

シアノエチル化ジヒドロキシプロピルセルロース 1 重量部と、過塩素酸リチウムをテトラヒドロフランに溶解させた。次いで、ポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシエチレンユニット数＝9）0.2 重量部と、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシエチレンユニット数＝9）0.2 重量部を添加した。更に、アゾビスイソブチロニトリル 0.0008 重量部を加えて、補助溶媒テトラヒドロフランを除いたそれぞれの成分を足し合わせた重量 1 kg 当たり、過塩素酸リチウムが 1 モルになるように仕込み、補助溶剤入りのポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体（イオン導電性ポリマー層形成用塗布剤 2 2）を作製した。

【0053】実施例 10～実施例 12 では、ここで作製したポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体（イオン導電性ポリマー層形成用塗布剤 2 2）を、実施例 7～実施例 9 と同様に、そこで使用したポリマー電解質・過塩素酸リチウム複合体の代わりに使用し、キャスト後、80℃で 3 時間放置し、テトラヒドロフランを蒸発させ、薄膜の半固体状態のイオン導電性固体高分子電解質フィルム層（イオン導電性ポリマー層 2）を作製した。これ以外は、同様の方法で処理した。

【0054】<ト>実施例 13（二次電池の作製）  
実施例 1～実施例 12 で作製した素子部材 3 を巻き取

り、巻き取りの最後に端子用のタブ 32、32 を付け、外装袋の収納部 4 に挿入する。ポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシエチレンユニット数=9）0.05 重量部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシエチレンユニット数=9）0.05 重量部、アゾビスイソブチロニトリル 0.0002 重量部を、エチレンカーボネート/ジエチレンカーボネート（1/1 mol 比）で混合した溶媒 0.9 重量部に溶解した。この溶液に過塩素酸リチウムが 0.7 mol/kg になる様に溶解した（電解液 A）。この溶液（電解液 A）を外装袋（収納部 4）内に注入した。

【0055】この電解液（電解液 A）は、イオン導電性ポリマー層に浸透し、電解液を吸い込んで膨潤し、正負の両電極構造体と密着し、巻き取りしたフィルム電池が得られた。得られた、いずれの実施例（実施例 1 乃至実施例 12）のイオン導電性固体高分子電解質フィルム層（イオン導電性ポリマー層）で作成された電池も、充放電可能であり、リチウム二次電池として有効に機能することが認められた。

【0056】<チ>実施例 14（全固体型の二次電池の作製）

実施例 1 で得られた素子部材 3 を長さ 3 cm、巾 3 cm

電解液 A の塩濃度 (mol/kg)	イオン導電性ポリマー膜の体積膨潤率 (%)
0.5	186.1
0.7	172.8
1.0	153.1

【0059】以下、イオン導電性ポリマーで被着した電極物質を備えた電極構造体の製造方法を説明する。

【0060】<イ>電極構造体の製造方法

電極構造体の製造方法は、電極物質の表面に極めて薄い厚みのイオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料又はこれらの混合物、即ちイオン導電性ポリマー形成材料を被着させる。次に、溶媒を添加して液状化しペースト状にして、集電材に塗布乾燥し、溶媒を蒸発させる。又は、初めから溶媒を添加してイオン導電性ポリマー形成材料の被着と共にペースト状にしてもよい。

【0061】この際、イオン導電性ポリマー形成材料を微量にして、粉状の電極物質の粒子の表面をイオン導電性ポリマーで被着し、空隙ができず、粉状物質の相互の空隙を小さくするようにする。

【0062】イオン導電性ポリマー形成材料を粉状の電極物質に被着するには、イオン導電性ポリマー形成材料と粉状の電極物質とを相互に押圧摺動して、押圧摺動物

に切り出し、タブを付け 1 層の電池を作成し、外装袋に入れた。封印してその電池を 80℃ に加熱し、充放電を行った。その結果、全固体型の電池として作動することを確認できた。

【0057】<リ>実施例 15（イオン導電性ポリマー膜の膨潤の測定）

実施例 1 で得られたイオン導電性ポリマー形成様塗布剤 22 をドクターナイフアプリーケーターでシリコン離型剤を薄く塗布したガラス板にキャストした。厚さは 100 μm であった。100 μm のスペーサを介して、シリコン離型剤付きのガラス板を載せ、挟み込んだ。80℃、1 時間放置して反応させた。得られたポリマー電解質フィルムは 1 mol/kg の電解液を含んでいる。得られたフィルムを実施例 13 の溶液（電解液 A）で各々 0.5 mol、0.7 mol、1 mol の過塩素酸溶液を含む溶液に浸漬して、体積膨潤度を求めた。その結果を表 1 に示す。この結果から、イオン導電性ポリマー膜中の塩濃度が高い場合の方が、速やかに溶液が入り、膨潤度が高くなることが分かった。

【0058】

【表 1】

を得る。

【0063】<ロ>押圧摺動

押圧摺動とは、イオン導電性ポリマー形成材料と、粉状の電極物質 13 との混合物 50 を相互に押しつけながら摺動する（ずらせる）動作である。混合物 50 に外力を与え、混合物 50 を相互に密着させ、粒子が回動し、これらが繰り返されて、押圧摺動物が得られる。

【0064】<ハ>押圧摺動混練装置

押圧摺動混練装置 5 は、例えば図 6 に示す。イオン導電性ポリマー形成材料と、粉状の電極物質 13 との混合物 50、又はその混合物と溶媒などを入れた混合物 50 を容器 51 に入れ、主ブレード 52 を回転する。容器 51 の底 511 と主ブレード 52 の底面とは間隙を有し、主ブレード 52 を回転することにより、混合物 10 の一部は、容器の底 211 と主ブレード 22 の間に入り、押圧摺動され、練り混ぜられる。これを繰り返してイオン導電性ポリマー形成材料を粉状の電極物質 13 に被着させ

る。

【0065】押圧摺動混練装置5は、ディスパーブレード53を容器51内に備え、ディスパーブレード53を高速回転して、押圧摺動された混合物50を分散する。

【0066】<ニ>容器

容器51は、混合物50を押圧摺動して、攪拌するための混合物50を入れるものである。容器51の底面は、一部が低い低部5111を有し、低部5111から周辺部に従って高くなる傾斜を有している。例えば、中央部が低く、周辺部に従って上昇する勾配を有している。例えば摺鉢状の底511を形成し、その低部5111の角度は、例えば120度とする。容器51の底511は、耐摩耗性を持ち、例えば、SUSを用い、タングステンやカーバイドで溶射して形成される。なお、底面にこのような低部5111を複数個形成しても良い。

【0067】<ホ>主ブレード

主ブレード52は、容器51の底面に対して共働して、混合物を押圧摺動し、攪拌するものである。主ブレード52は、例えば図6(B)のように、容器51の低部5111に対応した位置に軸が取り付けられ、低部5111から容器の底に沿って上向きに曲げられる。主ブレード52の刃の本数は、図6(B)のように、中央部から2枚取り付けられたものでも、それより多く、10枚以上のものでもよく、混合物の量や種類に応じて決められる。

【0068】主ブレードの主軸521を駆動する主モータ522の回転数は、押圧摺動に際しては、低速であり、例えば120RPM以下とする。

【0069】容器51の底面と主ブレード52の底面の間隙は混合物の押圧摺動が行える程度に狭くしてあり、その間隙は、例えば15mm以下とする。この間隙距離は、押圧摺動混練装置5の容量や主ブレードの形状などに依存する。

【0070】主ブレード52の進行方向（押圧摺動方向）の面は、容器51の底面に対する押圧角 $\theta$ が鋭角を成すように形成される。例えば図6(C)のように、主ブレード52の断面が逆台形の場合、押圧角は3度~70度とする。また、主ブレード52の断面は、図6

(D)のように、円形、丸いコーナ形状などでも良い。主ブレードの材質は、耐摩耗性を有し、例えば、SUSを用い、タングステンやカーバイドで溶射して形成される。

【0071】主ブレード52の進行方向（押圧摺動方向）と反対の方向の面は、底面に対してほぼ直交し、又は鈍角に形成する。これにより、主軸521を逆回転すると、混合物50を主軸521の周りに集めることができる。

【0072】なお、底面に複数の低部5111があれば、主ブレード52の中心部もその個数に対応した低部の位置に配置される。

【0073】<ヘ>ディスパーブレード

ディスパーブレード53は、主ブレード52で押圧摺動された混合物50を分散するものである。ディスパーブレード53は、混合物50を分散できる位置に配置され、1000~4000回/分のように高速で回転する。高速で回転することにより、粉状の電極物質16の粒子の表面に被着したイオン導電性ポリマー16やその原料を粉状の物質全体に均一に分散する。

【0074】<ト>集電材への塗布

押圧摺動されペースト状になった押圧摺動物は、集電材の表面に薄く塗布される。塗布した後、溶媒は飛び出し、乾燥し、電極構造体を得られる。押圧摺動物を集電材に塗布する装置は、ドクターナイフアプリータなどがある。

【0075】塗布した押圧摺動物を集電材に押しつけて更に密着させると良い。密着するには、例えば、図7のような密着装置6で行う。密着装置6は、圧力ローラ61の間に押圧摺動物を塗布した集電材からなる電極構造物1を挟み、圧力装置63と固定材64の間でバックアップローラ62に圧力を付与して回転することにより、押圧摺動物を集電材に密着して電極構造体1を作製することができる。

【0076】以下、電極構造体の作製例を説明する。

【0077】<イ>正電極構造体の作製例1

粉状の電極活物質である平均粒径 $5\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ の9.1重量部と、粉状の導電物質である平均粒径 $4\mu\text{m}$ の黒鉛粉末0.6重量部を押圧摺動混練装置に投入し、20分間押圧摺動した。次いで、イオン導電性ポリマー原料(A1)0.546重量部とアセトニトリル3.5重量部を添加した。イオン導電性ポリマー原料(A1)は混合物であり、その組成と混合比を表2に示す。

【0078】

【表2】

## イオン導電性ポリマー原料 (A1)

物質名	混合比 (重量部)
三官能性 (プロピレングリコール・エチレングリコール)ランダム共重合体 サンニックス FA-103 (PO/EO=2/8, Mw=3,282, 三洋化成工業特製)	8.36
二官能性ポリオールの1,4-ブタンジオール	0.34
エチレンシアノヒドリン	1.27
反応触媒NC-IM(三共エプロダクツ特製)	0.03
合計	10

【0079】イオン導電性ポリマー原料 (A1) を添加した押圧摺動物は、押圧摺動混練装置内で5時間、押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物にポリメリックMDI、MR-200 (NPU社製) 0.254重量部を加えて、押圧摺動混練装置内で5分間攪拌した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔上に移して100 $\mu$ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた正電極の電極構造体の厚さは、80 $\mu$ mであつた。

【0080】<ロ>正電極構造体の作製例2  
粉状の電極活物質である平均粒径5 $\mu$ mのLiCoO<sub>2</sub>の9.0重量部、粉状の導電物質であるケッチェンブラック0.6重量部及び平均粒径4 $\mu$ mの黒鉛粉末0.2重量部を押圧摺動混練装置 (容積300cc) に投入し、20分間押圧摺動した。次いで、イオン導電性ポリマー原料 (A1) を1.172重量部とアセトニトリル3.5重量部を添加した。これらの混合物は押圧摺動混練装置内で5時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物にポリメリックMDI、MR-200 (NPU社製) 0.548重量部を加えて5分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔上に移して100 $\mu$ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた

## イオン導電性ポリマー原料 (A2)

物質名	混合比 (重量部)
シアノエチル化・ジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコール	0.625
メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (分子量 468)	3.125
トリメチロールプロパントリメタクリレート	6.25
合計	10

【0084】イオン導電性ポリマー原料 (A2) を添加した押圧摺動物は押圧摺動混練装置 (容積300cc) 内で5時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物に2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.01重量部をエチレンカーボネート (EC) /ジエチレンカーボネート (DEC) = (1/1) volの液体電解質を0.5重量部に溶解した溶液を添加し、さらに5分間押圧摺動した。押圧摺動

電極の厚さは、80 $\mu$ mであつた。

【0081】<ハ>正電極構造体の作製例3  
粉状の電極活物質である平均粒径5 $\mu$ mのLiCoO<sub>2</sub>の9.1重量部とイオン導電性ポリマー原料 (A1) を0.341重量部とアセトニトリル3.0重量部を押圧摺動混練装置 (容積300cc) に投入し、7時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。次いで、ポリメリックMDI、MR-200 (NPU社製) 0.159重量部を加えて5分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔上に移して100 $\mu$ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた電極の厚さは、80 $\mu$ mであつた。

【0082】<ニ>正電極構造体の作製例4  
粉状の電極活物質である平均粒径5 $\mu$ mのLiCoO<sub>2</sub>の9.1重量部と粉状の導電物質である平均粒径4 $\mu$ mの黒鉛粉末0.6重量部を押圧摺動混練装置 (容積300cc) に投入し、20分間押圧摺動した。次いで、イオン導電性ポリマー原料 (A2) を2.0重量部とアセトニトリル3.0重量部を添加した。イオン導電性ポリマー原料 (A2) は混合物であり、その組成と混合比を表3に示す。

【0083】

【表3】

物を取り出し、厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔上に移して100 $\mu$ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で3時間加熱した。得られた電極の厚さは、80 $\mu$ mであつた。

【0085】<ホ>負電極構造体の作製例5  
粉状の電極活物質である平均粒径5 $\mu$ mの黒鉛粉末9.1重量部とイオン導電性ポリマー原料 (A1) を0.3

41重量部とアセトニトリル3.0重量部を押圧摺動混練装置（容積300cc）に投入し、7時押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。次いで、ポリリックMDI、MR-200（NPU社製）0.159重量部を加えて5分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 $\mu$ mの銅箔上に移して100 $\mu$ mギップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた電極の厚さは、80 $\mu$ mであった。

#### 【0086】<ヘ>負電極構造体の作製例6

粉状の電極活物質である平均粒径5 $\mu$ mの黒鉛粉末9.1重量部とイオン導電性ポリマー原料（A2）を0.2重量部とアセトニトリル3.0重量部を押圧摺動混練装置（容積300cc）に投入し、5時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物に2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.01重量部をエチレンカーボネート（EC）/ジエチレンカーボネート（DEC）が容量比で1:1の液体電解質を0.5重量部に溶解した溶液を添加し、さらに5分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 $\mu$ mの銅箔上に移して100 $\mu$ mギップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で3時間加熱した。得られた電極の厚さは、80 $\mu$ mであった。

【0087】<ト>キャパシタの電極構造体の作製例7  
キャパシタ用電極は、電極材料としてフェノール由来活性炭（関西化学（株）製）に粉状の導電物質としてカーボンブラックを添加し、混合器を用いて、乾式混合を行った。その後、バインダーとしてポリマーA1を添加し混合を行った。更に、溶剤としてNMP（Nメチルピロリドン）を加えて混合を行った。混合した後、ドクターナイフアプリーケーターにより集電体に塗布した。試料を赤外線又は熱風で乾燥させた。電極の厚さは75 $\mu$ mであった。

【0088】なお、以上の電極構造体の作製の詳細は、本発明の出願人が出願した特許出願（特願平11-262501号、特願平11-262502号、特願平11-2691124号）に記載してある。

#### 【0089】

【発明の効果】本発明は、次のような効果を得ることができる。

<イ>本発明は、イオンが電極間を移動する効率の良い電気部品を得ることができる。

<ロ>また、本発明は、安全性の高いイオンが電極間を移動する電気部品を得ることができる。

<ハ>また、本発明は、効率の良い電池又は電気二重層キャパシタを得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】電極物質を有する複数種類の電極構造体の図

【図2】電極活物質を有する電極構造体の作製図

【図3】イオン導電性ポリマー層の形成図

【図4】電池の素子部材の模式図

【図5】素子部材と収納部の説明図

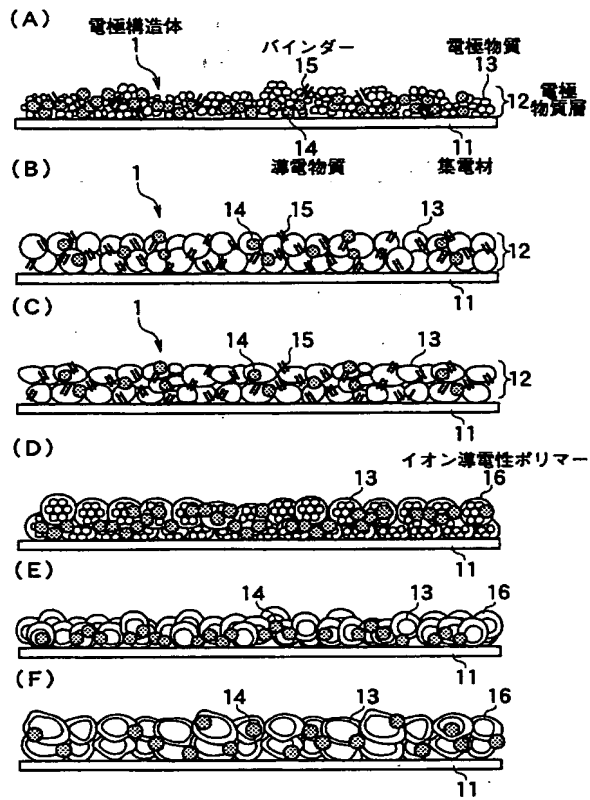
【図6】押圧摺動混練装置の説明図

【図7】密着装置の説明図

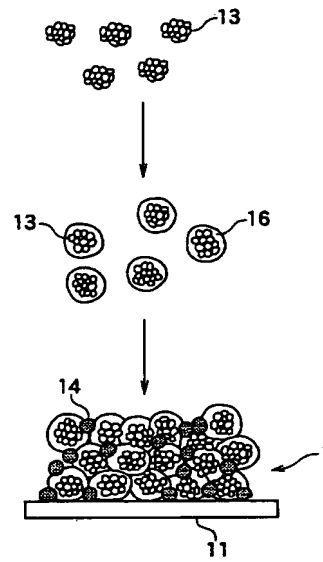
#### 【符号の説明】

- 1・・・電極構造体
- 11・・・集電材
- 12・・・電極物質層
- 13・・・電極物質
- 14・・・導電物質
- 15・・・バインダー
- 16・・・イオン導電性ポリマー
- 2・・・イオン導電性ポリマー層
- 21・・・ドクターナイフアプリーケーター
- 22・・・イオン導電性ポリマー層形成用塗布剤
- 3・・・素子部材
- 31・・・セパレータ
- 32・・・タブ
- 4・・・収納部
- 5・・・押圧摺動混練装置
- 50・・・混合物
- 51・・・容器
- 511・・・底
- 5111低部
- 512・・・蓋
- 52・・・主ブレード
- 521・・・主軸
- 522・・・主モータ
- 53・・・ディスパーブレード
- 531・・・副モータ
- 6・・・密着装置
- 61・・・圧力ローラ
- 62・・・バックアップローラ
- 63・・・圧力装置
- 64・・・固定材

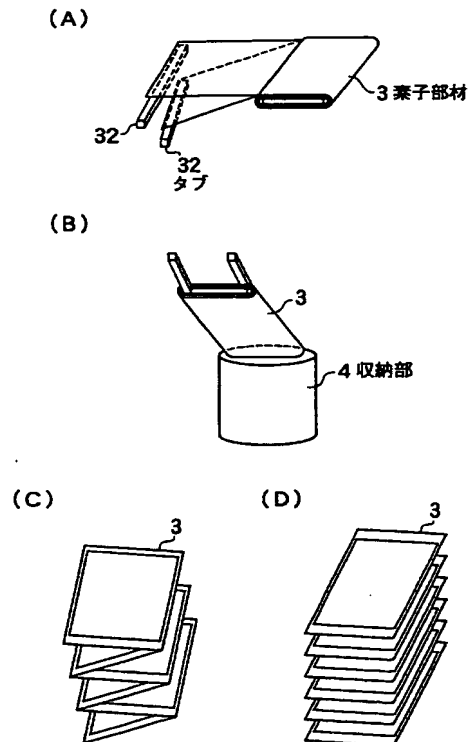
【図 1】



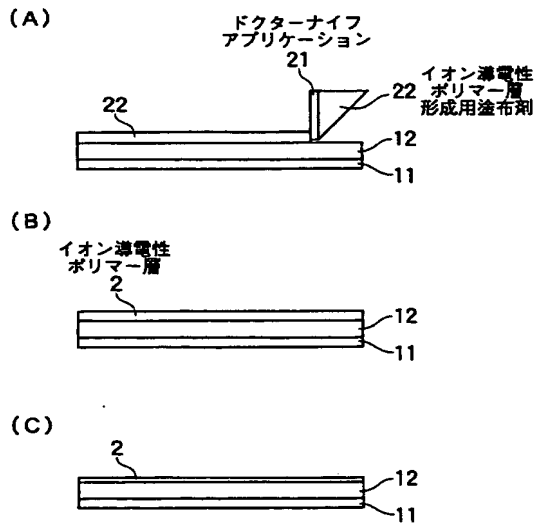
【図 2】



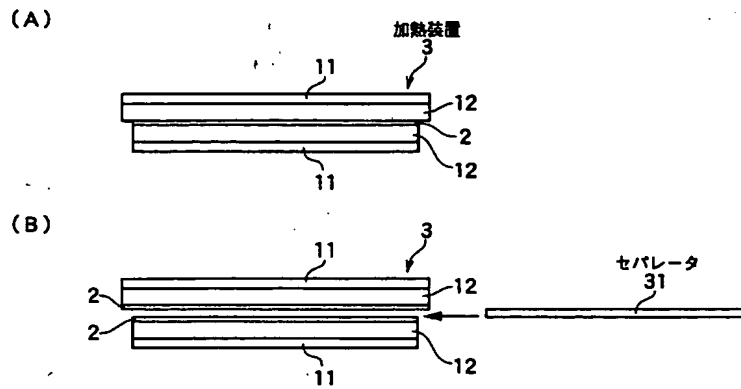
【図 5】



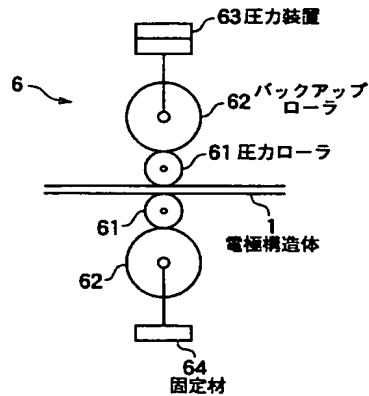
【図 3】



【図 4】



【図 7】

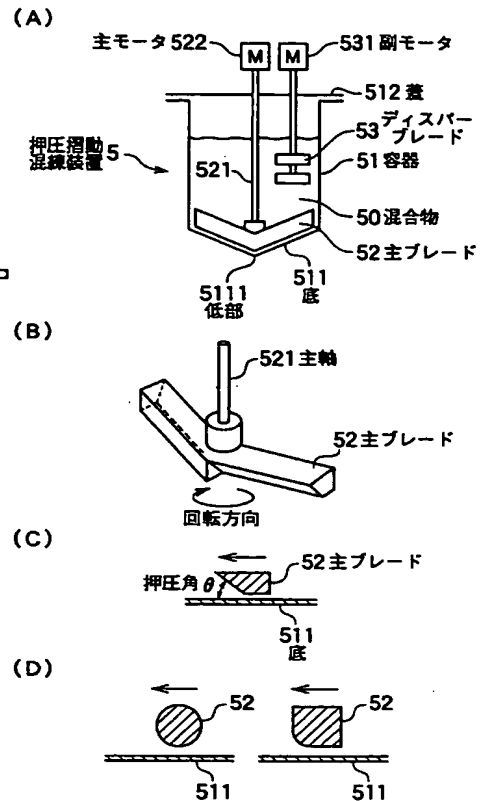


フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
H 0 1 M 4/04

(72) 発明者 清水達夫  
東京都千代田区紀尾井町4-13 シーアイ  
テクノセールス株式会社内

【図 6】



F I テーマコード\* (参考)  
H 0 1 G 9/00 3 0 1 F

F ターム (参考) 5H029 AJ06 AJ12 AK02 AK03 AK05  
AL06 AL07 AL08 AL12 AM02  
AM03 AM04 AM05 AM07 AM16  
BJ04 CJ02 CJ08 CJ22 DJ04  
DJ07 DJ08 DJ09 DJ15 DJ16  
EJ04 EJ05 HJ07 HJ10  
5H050 AA12 AA15 BA17 CA02 CA08  
CA09 CA11 CB07 CB08 CB09  
CB12 DA04 DA07 DA10 DA13  
DA19 EA02 EA08 EA09 EA10  
EA12 EA23 FA16 FA17 GA10  
GA12 GA22 HA07 HA10

**This Page Blank (uspto)**